

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>A61K 7/00, 7/48, 7/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07331</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 18. Februar 1999 (18.02.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04762 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. Juli 1998 (30.07.98) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 33 684.1      4. August 1997 (04.08.97)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HOLLENBERG, Detlef [DE/DE]; Fliederweg 31, D-40699 Erkrath (DE). SEIDEL, Kurt [DE/DE]; Nosthoffenstrasse 59, D-40589 Düsseldorf (DE). PRIEBE, Christian [DE/DE]; Kastanienallee 37 c, D-42489 Wülfrath (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> PRESERVATIVE SYSTEM FOR PERSONAL HYGIENE PRODUCTS <b>(54) Bezeichnung:</b> KONSERVIERUNGSMITTELSYSTEM FÜR KÖRPERPFLEGEMITTEL <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to the use of a mixture of at least one quarternary ammonium compound and at least one anionic preservative and/or at least one <math>\alpha</math>-hydroxycarboxylic acid as a preservative system for personal hygiene products. The invention also relates to a preservative system containing at least one quaternary ester compound (esterquat) and at least one alkaline salicylate in a weight ratio of 1:20 to 100:1.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Gemischs aus mindestens einer quaternären Ammoniumverbindung und mindestens einem anionischen Konservierungsmittel und/oder mindestens einer <math>\alpha</math>-Hydroxycarbonsäure als Konservierungsmittelsystem für Körperpflegemittel, sowie ein Konservierungsmittelsystem, enthaltend mindestens eine quaternäre Esterverbindung (Esterquat) und mindestens ein Alkalisalicylat in einem Gewichtsverhältnis von 1:20 bis 100:1.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Konservierungsmittelsystem für Körperpflegemittel

Die Erfindung betrifft die Konservierung von Körperpflegemitteln, insbesondere die Konservierung von Haarpflegemitteln mit Hilfe von quaternären Ammoniumverbindungen und anionischen Konservierungsmitteln und/oder  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren. Ebenfalls betrifft die Erfindung ein Gemisch aus speziellen quaternären Ammoniumverbindungen, den sogenannten Esterquats, und Natriumsalicylat sowie dessen Verwendung als Konservierungsmittel für Körperpflegemittel.

Der menschliche Körper, insbesondere das menschliche Haupthaar, wird heute in vielfältiger Weise mit kosmetischen Zubereitungen (Haarbehandlungsmitteln) behandelt. Dazu gehört beispielsweise die Reinigung des Körpers und der Haare mit Shampoos und Duschpräparaten, und das Bleichen, Färben und Verformen von Haaren mit Wellmitteln, Tönungsmitteln und Stylingpräparaten.

Haarbehandlungsmittel, die als Haarkur oder Haarspülung formuliert werden, stellen üblicherweise wäßrige Emulsionen verschiedener wasser- oder fettlöslicher Inhaltsstoffe dar. Die Konservierung solcher Emulsionen zum Erhalt der Gebrauchsfähigkeit insbesondere bei längerer Lagerung gestaltet sich manchmal schwierig. Quaternäre Ammoniumverbindungen, die in vielen Körperpflegemitteln, insbesondere in den meisten Haarbehandlungsmitteln eingesetzt werden, üben in diesen eine gewisse mikrobizide Wirkung aus, diese ist jedoch alleine zur Konservierung nicht ausreichend.

Es wurde nun gefunden, daß eine sehr gute Konservierung von Körperpflegemitteln, insbesondere von Haarpflegemitteln, dadurch möglich ist, daß als Konservierungsmittelsystem eine Kombination von mindestens einer quaternären Ammoniumverbindung und mindestens einem anionischen Konservierungsmittel und oder mindestens einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure eingesetzt wird.

Überraschenderweise ergänzen sich diese Wirkstoffe derart, daß eine synergistische Wirkungssteigerung eintritt.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines Gemischs aus

- mindestens einer quaternären Ammoniumverbindung und
- mindestens einem anionischen Konservierungsmittel und/oder
- mindestens einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure

als Konservierungsmittelsystem für Körperpflegemittel.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Körperpflegemittel um ein Haarpflegemittel. Zu den Haarpflegemitteln im Sinne der Erfindung zählen auch solche Haarbehandlungsmittel, die lediglich eine dekorative Veränderung des Haares bewirken, beispielsweise Haarfärbemittel oder Dauerwellmittel.

Als quaternäre Ammoniumverbindung können sowohl polymere als auch monomere Substanzen eingesetzt werden. Die im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Polymeren sind in der Regel kationische Polymere, die eine Ammoniumgruppe aufweisen. Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat<sup>®</sup> und Polymer JR<sup>®</sup> im Handel erhältlich sind; die Verbindungen Celquat<sup>®</sup> H 100, Celquat<sup>®</sup> L 200 und Polymer JR<sup>®</sup>400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate;
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen,
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure; die unter den Bezeichnungen Merquat<sup>®</sup>100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat<sup>®</sup>550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere;
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dial-

kylaminoacrylats- und -methacrylats, beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere; solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich;

- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quaternären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

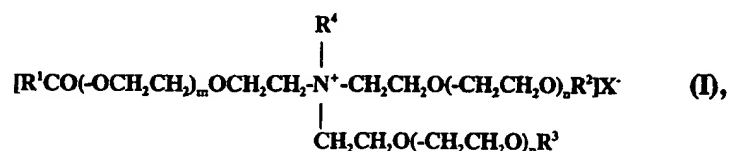
In der Regel ist es jedoch vorteilhaft, wenn als quaternäre Ammoniumverbindung eine Verbindung aus der Gruppe der kationischen Tenside gewählt wird. Unter den kationischen Tensiden bevorzugt sind quaternäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Dicetyldimethylammoniumchlorid, Dicetyldimethylammoniumbromid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Dilauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid.

Ebenfalls als quaternäre Ammoniumverbindungen geeignet sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", die wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit bevorzugt sein können.

In diesem Zusammenhang wird beispielhaft auf die WO 91/01295 verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Stellvertretend für den umfangreichen Stand der

Technik sei an dieser Stelle auch auf US 3,915,867, US 4,370,272, EP-A 0 239 910, EP-A 0 293 955 A2, EP-A 0 295 739 und EP-A 0 309 052 verwiesen. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. Puchta et al. in *Tens.Surf.Det.*, 30, 186 (1993), M. Brock in *Tens.Surf.Det.*, 30, 394 (1993) und R. Lagerman et al. in *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, 71, 97 (1994) erschienen.

Ein Beispiel für Esterquats sind die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze der allgemeinen Formel I



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit insgesamt 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12,  $q$  für Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}^-$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Typische Beispiele für quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen.

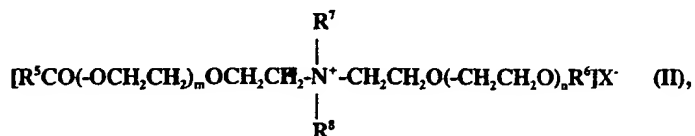
Vorzugsweise werden technische  $\text{C}_{12-18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete  $\text{C}_{16-18}$ -Talg- bzw. -Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche  $\text{C}_{16-18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt.

Zur Herstellung der quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze der all-

gemeinen Formel I können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze der allgemeinen Formel I stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C<sub>16/18</sub>-Talg- bzw. -Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab.

Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der allgemeinen Formel I als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn R<sup>1</sup>CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für R<sup>1</sup>CO, R<sup>3</sup> für Wasserstoff, R<sup>4</sup> für eine Methylgruppe, m, n und p für 0 und X<sup>-</sup> für Methylsulfat steht.

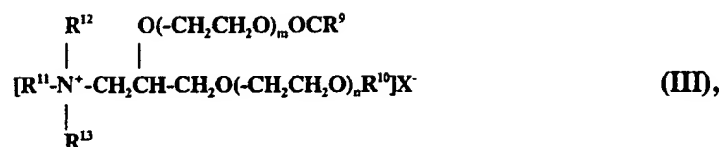
Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen der allgemeinen Formel I kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel II in Betracht,



in der R<sup>5</sup>CO für einen Acylrest mit insgesamt 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>6</sup> für Wasserstoff oder R<sup>5</sup>CO, sowie R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X<sup>-</sup> für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten

Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel III zu nennen,



in der  $\text{R}^9\text{CO}$  für einen Acylrest mit insgesamt 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^{10}$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^9\text{CO}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}^-$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für I genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln II und III. Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können.

Die anhand der Formeln I bis III beschriebenen Substanzen stellen naturgemäß Einzelstoffe dar, wobei für den erfindungsgemäßen Einsatz in der Regel auch Gemische dieser Stoffe in Frage kommen können. Ebenso möglich ist der Einsatz der technischen Stoffgemische, wie sie aufgrund der Herstellungsverfahren in wechselnder Zusammensetzung erhältlich sind.

Sofern es sich bei den quaternären Ammoniumverbindungen nicht um Esterquats handelt, ist es im erfindungsgemäßen Sinn bevorzugt, wenn die quaternäre Ammoniumverbindung Cetyltrimethylammoniumbromid oder Cetyltrimethylammoniumchlorid ist, oder wenn es sich um ein Gemisch der beiden genannten Verbindungen handelt.

Als anionisches Konservierungsmittel wird vorzugsweise ein Alkalimetallsalz



einer organischen Säure oder ein Gemisch von Alkalimetallsalzen einer oder mehrerer organischer Säuren eingesetzt. Bevorzugt werden bei der erfindungsgemäßen Verwendung Salze solcher organischer Säuren eingesetzt, wie sie beispielsweise zur Haltbarmachung von Lebensmitteln und/oder Kosmetika als antimikrobielle Konservierungsstoffe eingesetzt werden können.

Hierzu zählen beispielsweise Salze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Sorbinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure oder Laevulinsäure oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Säuren.

Als Alkalimetallsalze kommen grundsätzlich alle Salze der genannten Säuren mit Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium in Frage. Vorzugsweise kommen jedoch die Natrium- oder Kaliumsalze der genannten Säuren, besonders bevorzugt die Natriumsalze zum Einsatz.

Unter den anionischen Konservierungsmitteln bevorzugt sind die Alkalimetallsalze der Salicylsäure, insbesondere das Natriumsalicylat.

Alternativ oder zusätzlich zu dem mindestens einen anionischen Konservierungsmittel kann erfindungsgemäß mindestens eine  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure eingesetzt werden. Bevorzugte  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren sind Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Zitronensäure; besonders bevorzugt sind Milchsäure, Äpfelsäure und Weinsäure. Selbstverständlich können die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Aluminiumsalze eingesetzt werden.

Die Verwendung einer Kombination aus einer quaternären Ammoniumverbindung, einem anionischen Konservierungsmittel und einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure als Konservierungsmittelsystem kann erfindungsgemäß

bevorzugt sein. Bei Verwendung eines binären Gemisches kann es bevorzugt sein, eine quaternäre Ammoniumverbindung in Kombination mit einem anionischen Lösungsmittel einzusetzen.

Das Gewichtsverhältnis von quaternärer Ammoniumverbindung zu anionischem Konservierungsmittel oder  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure beträgt in der Regel etwa 1 : 20 bis 100 : 1.

Die quaternären Ammoniumverbindungen werden in der Regel in einer Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäße Mittel, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Mengen von etwa 0,5 bis 7, besonders bevorzugt von etwa 0,8 bis 5 Gew.-%.

Die anionischen Konservierungsmittel werden in der Regel in Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte, das anionische Konservierungsmittel enthaltende Zubereitung, eingesetzt.

Die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren werden bevorzugt in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eingesetzt.

Die o.g. Grenzen können in einzelnen Ländern durch gesetzliche Obergrenzen beschränkt sein.

Im Sinne einer guten biologischen Abbaubarkeit der eingesetzten Konservierungsmittelsystem ist es vorteilhaft, wenn als quaternäre Ammoniumverbindung eine quaternäre Esterverbindung eingesetzt wird. Unter Esterquats werden im erfindungsgemäßen Sinne die oben genannten quaternären Ammoniumverbindungen mit den allgemeinen Formeln I, II und III verstanden.

Besonders bevorzugt ist die Kombination der Esterquats mit den Alkalime-

tallsalzen der Salicylsäure, insbesondere bevorzugt ist die Kombination mit Natriumsalicylat.

Gegenstand der Erfindung ist damit ein Konservierungsmittelsystem, enthaltend als Wirksubstanzen mindestens eine quaternäre Esterverbindung (Esterquat) und mindestens ein Alkalisalicylat in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 20 bis etwa 100 : 1.

Vorzugsweise wird als Alkalisalicylat Natriumsalicylat eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Konservierungsmittelsystem wie oben beschrieben, wobei als quaternäre Esterverbindung Distearoylethylhydroxyethylammoniummethosulfat, (INCI-Bezeichnung: Distearoylethyl Hydroxyethylmoniummethosulfate, beispielsweise vermarktet als Dehyquart® F 75, Hersteller: Henkel KGaA, Düsseldorf) eingesetzt wird.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Konservierungsmittelsystems, enthaltend als Wirksubstanzen mindestens eine quaternäre Esterverbindung (Esterquat) und mindestens ein Alkalisalicylat in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 20 bis 100 : 1 in Körperpflegemitteln.

Die oben beschriebene, als Konservierungsmittelsystem geeignete Wirkstoffkombination aus quaternärer Ammoniumverbindung und anionischem Konservierungsmittel kann in einer Vielzahl von Zubereitungen zur Körperpflege, insbesondere zur Haarpflege eingesetzt werden.

Hierzu zählen beispielsweise die folgenden Haarpflegemittel wie Shampoos, Haarspülungen, Haarkuren, Haarspitzenfluids, Färbemittel, Haarsprays oder Wellmittel.

Neben der konservierenden Wirkstoffkombination können daher eine Reihe

weiterer Verbindungen in der endgültigen Zubereitung vorliegen, die beispielsweise eine reinigende, avivierende, färbende oder formgebende Wirkung aufweisen.

Sollen die erfindungsgemäßen Konservierungsmittelsystem beispielsweise in Shampoos verwendet werden, so liegt in der Regel neben der konservierenden Wirkstoffkombination noch mindestens ein anionisches, zwitterionisches, amphoterer oder nichtionisches Tensid vor.

Alle für die Anwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen, oberflächenaktiven Stoffe sind im Prinzip für die Verwendung zusammen mit der erfindungsgemäßen konservierenden Wirkstoffkombination, dem Konservierungsmittelsystem, geeignet, sofern sie nicht unverträglich mit der kationischen Komponente des Konservierungsmittelsystems sind. Ob für bestimmte Verbindungen eine solche Unverträglichkeit vorliegt ist dem Fachmann entweder bekannt, oder durch einfache Versuche feststellbar. Solche anionischen, oberflächenaktiven Stoffe sind gekennzeichnet durch eine Wasserlöslichkeit verleihende anionische Gruppe wie z. B. mindestens eine Carboxylat-, Sulfat, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mindestens eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis etwa 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Estergruppen, Ether-, Amid- sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind:

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R^{14}-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der  $R^{14}$  eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Amidethercarboxylate der Formel  $[R^{15}-NH-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-COO]_mZ$ , in der  $R^{15}$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 2 bis 29 C-Atomen,  $n$  für ganze Zahlen von 1 bis 10,  $m$  für die

Zahlen 1 oder 2 und Z für ein Kation aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle steht,

- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe, Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisothionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremonoalkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, - Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R^{16}(-CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der  $R^{16}$  eine, bevorzugt lineare, Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylpolypropylen-glykoether gemäß der DE-A 37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß der DE-A 39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,

jeweils in Form der Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumsalze, vorzugsweise in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Magnesium- und/oder Ammonium- sowie der Mono-, Di- und/oder Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernstein-

säuremonoalkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

Neben den bezeichneten anionischen Tensiden können in den die Konservierungsmittelsystem enthaltenden, erfindungsgemäßen Zubereitungen auch nichtionische Tenside vorliegen.

Diese enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppen. Solche Verbindungen sind beispielsweise:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen oder an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen oder an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl.

In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, als nichtionische Tenside Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel  $R^{17}O(-Z)_x$  auszuwählen. In den so bezeichneten Verbindungen enthält der Alkylrest  $R^{17}$  6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkylreste. Solche Alkylreste  $R^{17}$  sind beispielsweise 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl-, 1-Myristyl-, 1-Cetyl- und 1-Stearylreste. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl- oder 1-Myristylreste. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in

der Alkylkette.

Die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^{17}$  enthalten. Üblicherweise werden die Alkylpolyglykoside aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste  $R^{17}$  Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R<sup>17</sup>

- im wesentlichen für C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen für C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen für C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen für C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen steht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside, bei denen x für Werte von 1,1 bis 1,6 steht, sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylpolyglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um reine Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit einer unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Zahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette erhält.



Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Vorzugsweise enthalten die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Konservierungsmittelsystem hergestellten Zubereitungen die zwitterionischen, anionischen und/oder nichtionischen Tenside in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Die Zubereitungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Konservierungsmittelsystem, liegen üblicherweise in Form von wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen oder Dispersionen vor. Bevorzugt sind dabei Formulierungen auf Wasserbasis, sowie Formulierungen, die weniger als 15 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung, Alkohol, insbesondere Ethanol, enthalten. Für spezielle Anwendungen können aber auch Formulierungen auf Alkoholbasis, insbesondere auf Ethanolbasis, bevorzugt sein.

Die Zubereitungen können neben der zwingend vorliegenden konservierenden Wirkstoffkombination zusätzlich zu oder anstatt einer oder mehrerer der bereits aufgezählten, weiteren Verbindungen ein Vitamin und/oder ein Vitaminderivat

enthalten. Grundsätzlich sind natürliche, synthetische, wasserlösliche oder öllösliche Vitamine und Vitaminderivate geeignet.

Besonders geeignete Vitamine und Vitaminderivate sind beispielsweise Vitamin A, Vitamin E, Vitamin E-Acetat, Vitamin E-Nicotinat, Vitamin F; Vitamin B<sub>3</sub>, Vitamin B<sub>6</sub>, Nicotinsäureamid, Vitamin H, Vitamin C, Vitamin B<sub>5</sub> und seine Derivate, insbesondere Panthenol, Panthotensäure, Calciumpanthotemat, Panthotenylolether, Panthenylhydroxypropylsteardimoniumchlorid (Panthequat®, Innovachem), Panthetine und Panthenyltriacetat. Selbstverständlich sind analoge Derivate, beispielsweise Panthotenylolether, Panthotenylolether sowie weitere verzweigte oder lineare, gesättigte oder ungesättigte Homologe ebenso einsetzbar. Das gleiche gilt für die Salze der Panthotensäure, deren mögliche Gegenionen nicht nur auf Calcium beschränkt sind, sondern ebenso alle physiologisch akzeptablen Metallkationen, beispielsweise die Alkali und Erdalkalimetalle, insbesondere Magnesium, Natrium oder Kalium umfassen. Die Erfindung umfaßt auch den Einsatz aller möglichen Stereoisomere der unterschiedlichen Vitamine, wobei insbesondere beim Vitamin B<sub>5</sub> und seinen Derivaten sowohl die D- als auch die L-Form und alle Mischungen der beiden Formen erfindungsgemäßen eingesetzt werden können.

In der Regel werden die Vitamine bzw. Vitamin-Derivate in den erfindungsgemäßen Zubereitungen in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eingesetzt. Üblicherweise sind zur Herstellung wäßriger, gebrauchsfertiger Zubereitungen 0,02 bis 15, insbesondere 0,02 bis 8 Gew.-%, besonders vorteilhaft. In vielen Fällen sind Mengen zwischen 0,05 und 5 Gew.-% ausreichend. Für Konzentrate kann es vorteilhaft sein, Vitamine und/oder Vitaminderivate in Mengen von 0,05 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 3 bis 20 Gew.-%, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können neben den Komponenten A und B, alleine oder zusammen mit einem oder mehreren der bereits aufgezählten

Inhaltsstoffe, auch Proteinhydrolysate enthalten. Unter Proteinhydrolysaten wird ein Gemisch aus Aminosäuren, Oligopeptiden und Polypeptiden sowie deren Derivaten verstanden.

Erfindungsgemäß einsetzbare Aminosäuren sind beispielsweise Arginin, Lysin, Cystein, Glutamin, Asparagin und Valin. Ebenfalls als geeignet haben sich Aminosäuregemische erwiesen, wie sie durch weitgehend vollständige basische, saure oder enzymatische Hydrolyse von tierischen oder pflanzlichen Proteinen erhalten werden können.

Erfindungsgemäß einsetzbare Oligopeptide und Polypeptide sind beispielsweise tierische oder pflanzliche Proteine oder deren auf saurem, basischem oder enzymatischen Wege gewonnene (Teil-)Hydrolysate. Geeignete Proteine sind beispielsweise Keratin, Kollagen, Elastin, Sojaprotein, Milchprotein, Casein, Fibroine, Sericin, Weizenprotein, Seidenprotein und Mandelprotein. Keratin sowie die pflanzlichen Proteine können erfindungsgemäß bevorzugt sein. Durch die Hydrolyse entstehen Stoffmischungen mit mittleren Molmassen im Bereich von ca. 400 bis ca. 50 000 Dalton. Übliche mittlere Molmassen liegen in einem Bereich von etwa 500 bis etwa 8000 Dalton. Hydrolysate von Keratin, Seidenprotein und von pflanzlichen Proteinen sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Unter Derivaten der Aminosäuren, Oligopeptide und Polypeptide werden erfindungsgemäß deren kationische Derivate sowie deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren verstanden.

Kationische Derivate erhält man durch Umsetzung mit Verbindungen, die üblicherweise quaternäre Ammoniumgruppen tragen oder durch Umsetzung mit entsprechenden Aminen und anschließende Quaternierung.

Eine Reihe solcher quaternärer Proteinhydrolysate sind als Handelsprodukte erhältlich, beispielsweise:

- kationisches Kollagenhydrolysat, beispielsweise das unter der Bezeichnung Lamequat®L auf dem Markt befindliche Produkt (INCI-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen; Chemische Fabrik Grünau),
- kationisches Keratinhydrolysat, beispielsweise das unter der Bezeichnung Croquat® auf dem Markt befindliche Produkt (CTFA- Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin; Croda)
- kationisches Weizenhydrolysat, erhältlich unter der Bezeichnung Hydrotritium®QL (CTFA-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein; Croda)
- das unter der Bezeichnung Crotein®Q erhältliche Produkt, gemäß INCI ein "Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen" (Croda) sowie
- das als Lexein®Q X 3000 (Inolex) erhältliche quaternierte Eiweißhydrolysat.

Zur Herstellung der Kondensationsprodukte von Proteinhydrolysaten mit Fettsäuren werden als Säurekomponente bevorzugt Ölsäure, Myristinsäure, Undecylensäure, Kokosfettsäure und Abietinsäure verwendet. Diese Kondensationsprodukte können auch in Form von Salzen, insbesondere Natrium-, Kalium- und Triethanolaminsalzen vorliegen.

Die Kondensationsprodukte auf Basis Kollagenhydrolysat tragen auch die CTFA-Bezeichnungen Oleoyl Hydrolyzed Collagen, Myristoyl Hydrolyzed Collagen, Oleoyl Hydrolyzed Animal Collagen, Potassium Coco Hydrolyzed Animal Protein, TEA Abietoyl Hydrolyzed Collagen, Potassium Undecylenoyl Hydrolyzed Collagen und TEA Coco Hydrolyzed Collagen. Handelsprodukte sind beispielsweise Lamepon®LPO, Lamepon®4 SK, Lamepon®UD, Lamepon®460, Lamepon®PA TR, Lamepon®ST 40 und Lamepon®S (Grünau) sowie Lexein®A 240, Lexein®S 620 und Lexein®A 520 (Inolex).

Kondensationsprodukte von Elastinhydrolysaten mit Fettsäuren, beispielsweise

Laurinsäure (CTFA-Bezeichnung: Lauroyl Hydrolyzed Elastin), können ebenfalls eingesetzt werden. Crolastin®AS (Croda) ist ein entsprechendes Marktprodukt.

Unter der Bezeichnung Promois EGCP erhältlich ist ein Potassium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein (Seiwa).

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Handelsprodukte sind Lexein®A 200 (Inolex), Lamepon®PO-TR, Lamepon®PA-K, Lamepon®S-MV und Lamepon®S-TR (Grünau) und Crotein®CCT (Croda).

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination aus quaternärer Ammoniumverbindung und anionischem Konservierungsmittel kann außer in Zubereitungen zur Haarregenerierung auch in Produkten eingesetzt werden, die eine rein dekorative Veränderung des Haares hervorrufen, beispielsweise in Haarfärbemitteln. Wird die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination in Haarfärbemitteln eingesetzt, so liegt neben der mindestens einen quaternären Ammoniumverbindung und dem mindestens einen anionischen Konservierungsmittel noch mindestens ein Farbstoff oder Farbstoffvorprodukt zum Färben von Keratinfasern. Zur Erzielung der färbenden Wirkung enthalten Oxidationsfärbemittel in der Regel zwei Substanzgruppen, die als Entwickler und Kuppler bezeichnet werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-

diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z.B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Diese Entwickler und Kuppler werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwickler als auch die Kuppler bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwickler und Kuppler im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist

ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwickler und Kuppler in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

In einer weiteren Ausführungsform können die Haarfärbemittel entweder als alleinige färbende Komponente zur weiteren Modifizierung der Farbnancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten direktziehende Farbstoffe enthalten.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitrotoluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-

Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in die erfindungsgemäße Zubereitung, mindestens enthaltend Komponente A und Komponente B, eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind die erfindungsgemäßen Zubereitungen z.B. als Creme, Aerosol, Emulsion, Gel oder auch



als tensidhaltige, schäumende Lösungen, z.B. als Shampoo, Schaumaerosol oder in einer anderen Weise formuliert, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme zur Übertragung von Luftsauerstoff auf die Entwickler oder zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbemittel sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Das erfindungsgemäße Konservierungsmittelsystem kann ebenfalls bei der Herstellung von Wellmitteln eingesetzt werden. Unter Wellmitteln werden Mittel verstanden, die der dauerhaften Verformung von Keratinfasern dienen. Eine

solche Verformung wird in der Regel dadurch erreicht, daß man die Faser mechanisch verformt und die Verformung durch geeignete Hilfsmittel festlegt. Vor und/oder nach dieser Verformung behandelt man die Faser mit der wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz (Wellmittel) und spült nach einer \*Einwirkungszeit mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung. In einem zweiten Schritt behandelt man dann die Faser mit der wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels (Fixiermittel). Nach einer Einwirkungszeit wird auch dieses ausgespült und die Faser von den mechanischen Verformungshilfsmitteln (Wickler, Papilloten) befreit.

Die Wellmittel enthalten als keratinreduzierende Substanzen Mercaptane, beispielsweise Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Thioäpfelsäure, Mercaptoethansulfonsäure sowie deren Salze und Ester, Cysteamin, Cystein, Bunte Salze und Alkalisalze der schwefligen Säure. Bevorzugt sind die Alkali- oder Ammoniumsalze der Thioglykolsäure und/oder der Thiomilchsäure sowie die freien Säuren. Diese werden in den Wellmitteln bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 Mol/kg, bezogen auf das gesamte Wellmittel, bei einem pH-Wert von 5 bis 10, insbesondere von 7 bis 8,5, eingesetzt.

Als Fixiermittel werden Oxidationsmittel, z. B. Natriumbromat, Kaliumbromat, oder Wasserstoffperoxid, zusammen mit zur Stabilisierung wäßriger Wasserstoffperoxidzubereitungen üblichen Stabilisatoren, eingesetzt. Der pH-Wert solcher wäßriger  $H_2O_2$ -Zubereitungen, die üblicherweise etwa 0,5 bis 3,0 Gew.-%  $H_2O_2$  enthalten, liegt bevorzugt bei 2 bis 4; er wird durch anorganische Säuren, bevorzugt Phosphorsäure, eingestellt.

Fixiermittel auf Bromat-Basis enthalten die Bromate üblicherweise in Konzentrationen von 1 bis 10 und der pH-Wert der Lösungen wird auf 4 bis 7 eingestellt. Gleichfalls geeignet sind Fixiermittel auf enzymatischer Basis (Peroxidasen), die keine oder nur geringe Mengen an Oxidationsmitteln, insbesondere  $H_2O_2$ , enthalten.

Sowohl Wellmittel als auch Fixiermittel können als Creme, Gel oder Flüssigkeit formuliert sein. Weiterhin ist es möglich, die Mittel in Form von Schaum-aerosolen zu konfektionieren, die mit einem verflüssigten Gas wie z. B. Propan-Butan-Gemischen, Stickstoff, CO<sub>2</sub>, Luft, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, Fluorchlorkohlenwasserstofftreibmitteln oder Gemischen davon in Aerosolbehältern mit Schaumventil abgefüllt werden. Die Fixiermittel können auch als Feststoffe formuliert werden. Sie enthalten das Oxidationsmittel dann in Form eines Festkörpers, z.B. Kalium- oder Natriumbromat. Erst kurz vor der Anwendung werden diese Mittel dann mit Wasser versetzt. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, das Oxidationsmittel als 2-Komponenten-System zu formulieren. Die beiden Komponenten, von denen die eine bevorzugt eine Wasserstoffperoxidlösung oder eine wäßrige Lösung eines anderen Oxidationsmittels ist und die andere die übrigen Bestandteile enthält, werden ebenfalls erst kurz vor der Anwendung vermischt.

Bei den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln kann es sich sowohl um Produkte handeln, die nach einer bestimmten Einwirkzeit, in der Regel ca. 1 bis 45 Minuten wieder aus dem Haar ausgespült werden, als auch um Produkte die auf dem Haar verbleiben.

Das erfindungsgemäße Konservierungsmittelsystem kann bei unterschiedlichen pH-Werten eingesetzt werden, So weisen z.B. Haarshampoos und -spülungen sowie Wellotionen bevorzugt einen pH-Wert von 2,5 bis 7,0, insbesondere von 4,0 bis 6,0, auf. Dagegen liegt der pH-Wert von Oxidationsfärbemitteln in der Regel bei 6,0 bis 10,0, insbesondere bei 7,0 bis 9,0.

Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base ersetzt werden. Für den Fall, daß zur pH-Wert-Einstellung eine Säure verwendet wird, kann es bevorzugt sein, eine Säure aus der Gruppe der Genußsäuren, beispielsweise Essigsäure, Ascorbinsäure und Gluconsäure, zu verwenden. Gegebenenfalls können aber auch die  $\alpha$ -

Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure, neben Ihrer Eigenschaft als Teil des Konservierungsmittelsystems zur Einstellung des pH-Wertes dienen.

Entsprechend dem Verwendungszweck und der Formulierungsart können die erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für den jeweiligen Verwendungszweck üblichen kosmetischen Zusätze enthalten.

Solche üblichen Zusätze sind:

- amphotere Tenside, beispielsweise N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- zwitterionische Tenside, beispielsweise die sogenannten Betaine und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline,
- anionische Polymere, beispielsweise Polyacryl- und Polymethacrylsäuren, deren Salze, deren Copolymere mit Acrylsäure- und Methacrylsäure-estern und -amiden und deren Derivate, die durch Kreuzvernetzung mit polyfunktionellen Agentien erhalten werden; Verbindungen dieser Art sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Carbopol®934, Carbopol®934P, Carbopol®940, Carbopol®950, Carbopol®980 und als Carbopol®EDT-Typen (Hersteller: alle BF Goodrich) sowie PNC®400 (Hersteller: 3V Sigma) erhältlich;
- nichtionische Polymere, beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Celluloseether, Gelatine, Pektine und/oder Xanthan-Gum,
- Strukturanden wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline, sowie Silikonöle,

- Parfümöle, Dimethylisorbit und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe,
- Antischuppenwirkstoffe wie Climbazol, Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Bisabolol, Allantoin und Pflanzenextrakte,
- Lichtschutzmittel,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Ester, Glyceride und Fettalkohole,
- Fettsäurealkanamide,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie PCA, Glycerin, Propylenglykolmonoethyl-ether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex oder Styrol/Acrylamid-Copolymere,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat oder PEG-3-distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert.

**Beispiel 1:**

Um die konservierende Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination zu überprüfen wurden zwei Rezepturen der folgenden Zusammensetzung formuliert:

**Rezeptur 1:**

2,5 %	Stenol 1618	(Cetearyl Alcohol)	Henkel
0,5 %	Cutina GMS	(Glyceryl Stearate)	Henkel
0,4 %	Eumulgin B1	(Ceteareth -12)	Henkel
0,1 %	Cetiol OE	(Dicapryl Ether)	Henkel
2,4 %	Dehyquart A	(Cetrimonium Chloride)	Henkel
2,0 %	Glucose		
qs	Citronensäure		
qs	Wasser		

**Rezeptur 2:**

Wie Rezeptur 1, zusätzlich 0,57 % Na-Salicylat

pH-Wert (beide Rezepturen): ca. 2,8

Anschließend wurde die konservierende Wirkung der Beispielrezepturen 1 und 2 untersucht.

Testmikroorganismen:

Die zur Untersuchung eingesetzten Bakterienkulturen enthielten die folgenden Mikroorganismen:

- |   |                       |      |       |
|---|-----------------------|------|-------|
| - | Staphylococcus aureus | ATCC | 6538  |
| - | Enterococcus faecium  | ATCC | 6057  |
| - | Escherichia coli      | ATCC | 11229 |

- *Enterobacter aerogenes* DSM 30053
- *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442

Die zur Untersuchung eingesetzten Pilzkulturen enthielten die folgenden Mikroorganismen:

- *Candida albicans* ATCC 10231
- *Aspergillus niger* ATCC 6275
- *Penicillium rubrum* CMI 113729
- *Trichoderma viride* BAM T 21

Aus den o.g. Mikroorganismen wurden Standardkeimsuspensionen mit jeweils  $10^8$  KBE/ml Bakterien und  $10^7$  KBE/ml Pilzen hergestellt. Jeweils 10 g der Beispielrezepturen 1 und 2 wurden anschließend in einem sterilen Gefäß mit 0,1 ml der Bakterien- und 0,1 ml der Pilzsuspension belastet. Die Einmischung der Keimsuspensionen wurde in einem Glashomogenisator mit mindestens 10 Homogenisatorhüben vorgenommen. Von den so belasteten Beispielrezepturen wurden Direktausstriche von je 2 Impfösen auf THL-Standard-I-Nähragar, THL-Würzeagar, THL-Standard-I-Nährbouillon und THL-Würzebouillon vorgenommen.

Folgende Abtötungszeiten wurden gefunden (in Tagen):

	Bakterien ( $2,5 \cdot 10^6$ )	Pilze ( $6 \cdot 10^5$ )
Rezeptur 1:	> 21	> 35
Rezeptur 2:	1	1

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung eines Gemischs aus
  - mindestens einer quaternären Ammoniumverbindung und
  - mindestens einem anionischen Konservierungsmittel und/oder
  - mindestens einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureals Konservierungsmittelsystem für Körperpflegemittel.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Körperpflegemittel ein Haarpflegemittel ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der quaternären Ammoniumverbindung um Cetyltrimethylammoniumbromid und/oder um Cetyltrimethylammoniumchlorid handelt.
4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der quaternären Ammoniumverbindung um mindestens eine quaternäre Esterverbindung handelt.
5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anionischen Konservierungsmittel um ein Alkalimetallsalz einer organischen Säure handelt.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der dem Alkalimetallsalz der organischen Säure um ein Salz der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Sorbinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure oder Laevulinsäure handelt.
7. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens ein anionisches Konservierungsmittel Natriumsalicylat eingesetzt wird.



8. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure aus der Gruppe ausgewählt ist, die von Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Zitronensäure gebildet wird.
9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung und das mindestens eine anionische Konservierungsmittel und/oder die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure in einem Gewichtsverhältnis von 1:20 bis 100:1 enthalten sind.
10. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung Cetyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt wird.
11. Konservierungsmittelsystem, enthaltend als Wirksubstanz mindestens eine quaternäre Esterverbindung und mindestens ein Alkalisalicylat in einem Gewichtsverhältnis von 1:20 bis 100:1.
12. Konservierungsmittelsystem nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens eine quaternäre Esterverbindung Distearoylethylhydroxyethylammoniummethosulfat eingesetzt wird.
13. Konservierungsmittelsystem nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens ein anionisches Konservierungsmittel Natriumsalicylat eingesetzt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04762

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/00 A61K7/48 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 365 825 A (WELLA ) 2 May 1990 see claims 1,10; example 4	1-3,6,8
A	EP 0 273 218 A (WELLA) 6 July 1988 see claim 1	1
A	EP 0 568 307 A (UNILEVER) 3 November 1993 see claim 1	1
A	EP 0 636 357 A (WELLA) 1 February 1995 see claim 1	1
A	EP 0 403 303 A (UNILEVER) 19 December 1990 see claim 1	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1999

Date of mailing of the international search report

26/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 365825 A	02-05-1990	DE 3836241 A	26-04-1990
		CA 2001271 A	25-04-1990
		DK 152790 A	22-06-1990
		WO 9004382 A	03-05-1990
		GR 90300089 T	31-07-1991
		GR 3004989 T	28-04-1993
		US 5100656 A	31-03-1992
EP 273218 A	06-07-1988	DE 3644473 A	07-07-1988
		DK 468488 A	19-08-1988
		WO 8804920 A	14-07-1988
		FI 883206 A	05-07-1988
		GR 88300120 T	16-12-1988
EP 568307 A	03-11-1993	AU 3827993 A	04-11-1993
		JP 6009331 A	18-01-1994
EP 636357 A	01-02-1995	DE 4325817 A	02-02-1995
		BR 9403113 A	11-04-1995
		ES 2068797 T	01-05-1995
		JP 7053337 A	28-02-1995
		US 5575991 A	19-11-1996
EP 403303 A	19-12-1990	AU 628584 B	17-09-1992
		AU 5707090 A	31-01-1991
		CA 2018791 A,C	16-12-1990
		DE 69007546 D	28-04-1994
		DE 69007546 T	21-07-1994
		JP 1900992 C	27-01-1995
		JP 3048607 A	01-03-1991
		JP 6027051 B	13-04-1994
		KR 9503085 B	01-04-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04762

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K7/00 A61K7/48 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 365 825 A (WELLA ) 2: Mai 1990 siehe Ansprüche 1,10; Beispiel 4 ---	1-3,6,8
A	EP 0 273 218 A (WELLA) 6. Juli 1988 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 568 307 A (UNILEVER) 3. November 1993 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 636 357 A (WELLA) 1. Februar 1995 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 403 303 A (UNILEVER) 19. Dezember 1990 siehe Anspruch 1 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04762

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 365825 A	02-05-1990	DE 3836241 A	26-04-1990
		CA 2001271 A	25-04-1990
		DK 152790 A	22-06-1990
		WO 9004382 A	03-05-1990
		GR 90300089 T	31-07-1991
		GR 3004989 T	28-04-1993
		US 5100656 A	31-03-1992
EP 273218 A	06-07-1988	DE 3644473 A	07-07-1988
		DK 468488 A	19-08-1988
		WO 8804920 A	14-07-1988
		FI 883206 A	05-07-1988
		GR 88300120 T	16-12-1988
EP 568307 A	03-11-1993	AU 3827993 A	04-11-1993
		JP 6009331 A	18-01-1994
EP 636357 A	01-02-1995	DE 4325817 A	02-02-1995
		BR 9403113 A	11-04-1995
		ES 2068797 T	01-05-1995
		JP 7053337 A	28-02-1995
		US 5575991 A	19-11-1996
EP 403303 A	19-12-1990	AU 628584 B	17-09-1992
		AU 5707090 A	31-01-1991
		CA 2018791 A,C	16-12-1990
		DE 69007546 D	28-04-1994
		DE 69007546 T	21-07-1994
		JP 1900992 C	27-01-1995
		JP 3048607 A	01-03-1991
		JP 6027051 B	13-04-1994
		KR 9503085 B	01-04-1995